

УДК 542.945+547.534+541.128

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Co(II) и Cu(II)-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА

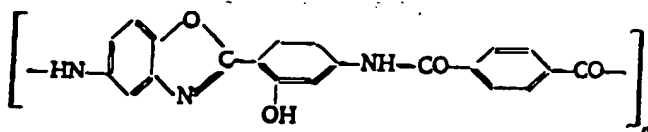
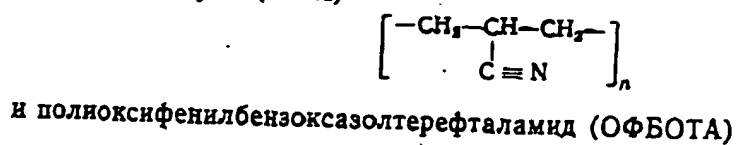
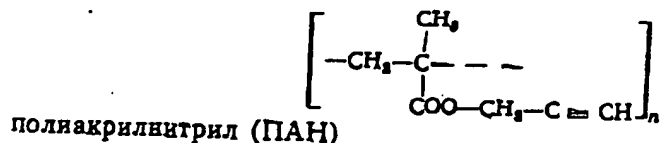
КАЮМОВА Ш. А., АЗИЗОВ У. М., РАШИДОВА С. Ш.,
ИСКАНДАРОВ С. Н., НОРИКОВ Ю. Д., КОЛОТ В. Н.,
УСМАНОВА М. М.

Исследована каталитическая активность комплексных металлополимерных катализаторов на основе полипропаргидметакрилата, полнакрилнитрила и полиоксифенилбензоксазолтерефтамида в жидкофазном окислении этилбензола. Показано влияние природы полимерного лиганда на каталитические свойства комплексов. Методом термоокислительной деструкции изучена стабильность катализаторов и их исходных полимеров при 120°. Обнаружена способность ОФБОТА, не содержащего металла, катализировать окисление этилбензола.

В жидкофазном окислении углеводородов перспективны катализаторы на основе нерастворимых комплексных соединений металлов с полимерными лигандами [1—4]. Каталитические свойства таких комплексов в значительной мере определяются строением полимерного лиганда.

В данной работе изучено влияние структуры полимерного лиганда на каталитические свойства кобальт- и медьсодержащих катализаторов в жидкофазном окислении этилбензола. С учетом технологического аспекта возможного применения полимерных катализаторов нами исследовано влияние агрегатного состояния порошкообразного и нитеобразного комплексов на процесс окисления.

В качестве полимерных носителей использованы органические полимеры линейной структуры — полипропаргильный эфир метакриловой кислоты (ПрМА)



Полимеры на основе ПАН и ПрМА в гомогенной среде присоединяют ион металла, по-видимому, за счет координационной связи между карбонильной и нитрильной группами соответственно и ионом металла, что подтверждается ИК-спектрами [5]. Полимер на основе ОФБОТА включает ион металла за счет хелатного узла [6].

Катализаторы на основе ПрМА и ПАН получали смешением полимера с нитратом и ацетатом кобальта (II) в смеси диметилформид — диоксан при интенсивном перемешивании с последующим выдерживанием смеси в течение суток и осаждением комплекса этанолом или эфиром.

1356

Полимерный хелат ОФБ-тилформамиде смешением последующим осаждением 7—8% [6].

Жидкофазное окисление установке при 120° с принятых условиях интенсивного перемешивания.

О ходе реакции судили по наличию продуктов реакции — МФК, ацетофенон — в смеси со стеклянной колонкой, тилфталата. Температура кипения.

Органический полимерный песса может подвергаться окислению, исключить влияние жидкой фазы, окислительную способность кислорода из газовой фазы.

Катализатор или исходный продукт, очищенный от следов растворителя, установили. Как следует из рис. 1, однако при исследовании метакрилата — Co(II) и его термоокислительной деструкции изменений в максимуме поглощения полиакрилата скорости поглощения кислорода после начала нагрева катализатора. В случае полиакрилата поглощения кислорода во время этого полимера с ионом поглощения кислорода меньшего количества кислорода существенно имеет постоянное значение вне кобальта в полимере кислорода полимером. Характерна для полиоксифенилбензоксазолтерефтамида этого металлсодержащего модификация на воздухе и отсутствие изменений.

Co(II) комплексах и высших Co(II) позволяют высказываться этими соединениями не связанными, обусловлены растением катализатора. Данные по окислению в газовой фазе полимеров в жидкой фазе, когда в среде, окислительная деструкция может вообще не происходить, много больше концентрации цинка.

будет значительно больше,

даже при равенстве констант, полимерный металлсодержащий комплекс более стабильным, чем

ИСТВА ПОЛИМЕРОВ ЭТИЛБЕНЗОЛА

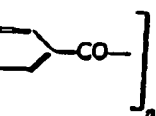
ИДОВА С. Ш.,
КОЛОТ В. Н.,

лексных металлполимер-
ялата, полиакрилонитрила
офазном окислении этил-
лиганда на каталитиче-
ельной деструкции изуче-
лимеров при 120°. Обна-
металла, катализировать

перспективны катализато-
инений металлов с поли-
ойства таких комплексов
полимерного лиганда.
ры полимерного лиганда
держатих катализаторов
том технологического ас-
лизаторов нами исследо-
разного и нитеобразного

заны органические поли-
вый эфир метакриловой

ОТА)



ной среде присоединя-
ционной связи между
ионом и ионом металла,
на основе ОФБОТА

и смешением полиме-
диметилформамид —
ующим выдерживани-
этанолом или эфи-

Полимерный хелат ОФБОТА с медью и кобальтом получали в диметилформамиде смешением раствора полимера с ацетатами металлов с последующим осаждением этанолом. Содержание металла в комплексе 7—8% [6].

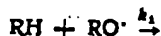
Жидкофазное окисление этилбензола проводили в газометрической установке при 120° с принудительной циркуляцией газа окислителя в условиях интенсивного перемешивания реакционной смеси.

О ходе реакции судили по скорости поглощения кислорода и по содержанию продуктов реакции (гидроперекись — ГП, метилфенилкарбинол — МФК, ацетофенон — АЦФ), которые определяли на хроматограмме со стеклянной колонкой, заполненной хроматоном N-AW с 10% диоктилфталата. Температура колонки 70°.

Органический полимерный лиганд в условиях окислительного процесса может подвергаться окислительной деструкции. Для того чтобы исключить влияние жидкой среды на окисление металлсодержащего полимера, окислительную стабильность комплексов оценивали по поглощению кислорода из газовой фазы.

Катализатор или исходный полимер обезгаживали 1 ч при 120° в токе гелия, очищенного от следов кислорода, и переносили в реактор микроанометрической установки для исследования поглощения кислорода. Как следует из рис. 1, все полимеры при 120° поглощают кислород. Однако при исследовании ИК-спектров катализатора полипропаргилметакрилата — Co(II) и его исходного полимера, который подвергался термоокислительной деструкции, не было обнаружено каких-либо существенных изменений в макромолекуле полимера. Для всех полимеров, за исключением полиакрилонитрила, характерна предельная зависимость скорости поглощения кислорода от времени. Спустя некоторое время после начала нагрева катализатора скорость поглощения кислорода для ПАН — Co(II), ПрМа — Co(II) и ОФБОТА — Co⁺(II) становится постоянной. В случае полиакрилонитрила, не содержащего Co(II), скорость поглощения кислорода возрастает во времени (см. рис. 1, кривая 1). Для этого полимера с ионом кобальта зависимость от времени скорости поглощения кислорода меняется (рис. 1, кривая 2). Скорость поглощения кислорода существенно меньше, чем в ПАН без иона металла, и имеет постоянное значение в течение длительного времени. Присутствие кобальта в полимере приводит к снижению скорости поглощения кислорода полимером. Наименьшая скорость поглощения кислорода характерна для полиоксифенилбензоксазолтерефталамида — Co(II). Для этого металлсодержащего полимера, как показано в [7], заметная термодеструкция на воздухе наблюдается только при 330—410°.

Отсутствие изменений в ИК-спектрах ПАН — Co(II) и ПрМа — Co(II) комплексах и высокая термическая стабильность ОФБОТА — Co(II) позволяют высказать предположение, что поглощение кислорода этими соединениями не связано с их химическими изменениями, а возможно, обусловлены растворением кислорода в полимерной основе катализатора. Данные по оценке окисляемости металлсодержащих полимеров в газовой фазе позволяют высказать предположение, что в условиях жидкой фазы, когда катализатор находится в легко окисляемой среде, окислительная деструкция самого металлполимерного катализатора может вообще не происходить. Так как концентрация углеводорода много больше концентрации катализатора ([RH] > [S]), скорость реакции



будет значительно больше, чем скорость реакции



даже при равенстве констант скорости k_1 и k_2 . Вследствие этого полимерный металлсодержащий катализатор в жидкой фазе может оказаться более стабильным, чем в газовой среде.

Полимерный лиганд в силу своей сложности может оказывать влияние на процесс жидкофазного окисления, выступая в роли инициатора или ингибитора процесса. В этой связи были поставлены опыты по окислению этилбензола в присутствии ОФБОТА, свободного от ионов металла, в барботажном реакторе без перемешивания. Данные рис. 2 показывают, что полимерный лиганд ОФБОТА по сравнению с некатализированным окислением более чем в 6 раз ускоряет процесс жидкофазного окисления этилбензола. Основным продуктом окисления этилбензола в присутствии полимера является гидроперекись.

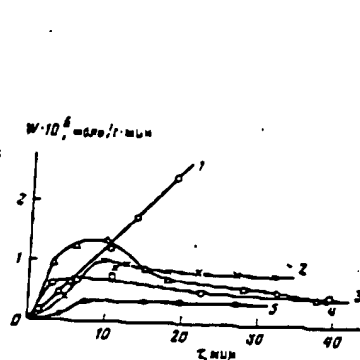


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода катализаторами при 120°: 1 — исходный полимер — ПАН, 2 — ПАН — Co(II), 3 — исходный полимер — ПрМА, 4 — ПрМА — Co(II), 5 — ОФБОТА — Co(II)

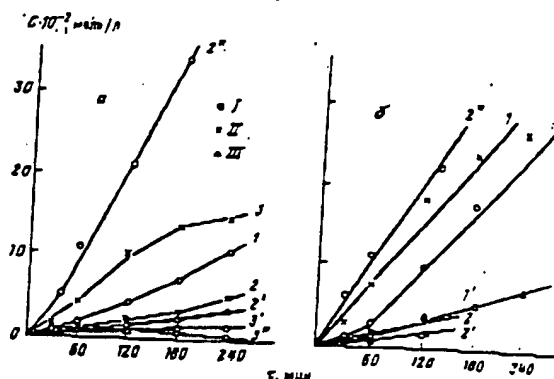


Рис. 2

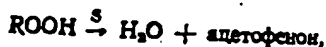
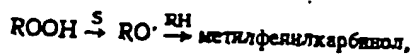
Рис. 2. Кинетические кривые накопления продуктов окисления этилбензола: I — гидроперекись, II — ацетофенон, III — метилфенилкарбинол. а: 1 — термическое окисление, 2, 2', 2'' — в присутствии полимерных нитей ОФБОТА; 3, 3', 3'' — в присутствии ОФБОТА — Cu(II) (120°, [C_{кат}] = 65 г/л); б: 1, 1', 1'' — в присутствии ОФБОТА — Cu(II) — порошок; 2, 2', 2'' — в присутствии ОФБОТА — Cu(II) — волокно (120°, [C_{кат}] = 2 г/л)

При жидкофазном окислении этилбензола в аналогичных условиях, но с волокнами, содержащими Cu(II), существенно изменяется характер процесса окисления. Суммарная скорость окисления по сравнению с некатализированным процессом увеличивается в 3 раза. Основным продуктом превращения этилбензола становится ацетофенон (рис. 2, а, кривые 3, 3', 3'').

Согласно [8], при окислении этилбензола повышенный выход ацетофенона наблюдается в случае катализаторов, содержащих кобальт. В присутствии комплексов меди не наблюдалось преобладающего образования ацетофенона [9, 10]. Обнаруженное нами поведение Cu-содержащего катализатора, вероятно, обусловлено влиянием полиоксифенилбензоксазолтерефталамидного лиганда.

Особые свойства этого лиганда проявляются и в случае, когда в качестве металла переменной валентности используется кобальт. Можно было ожидать, что при окислении этилбензола в присутствии Co-содержащего катализатора на основе ОФБОТА основным продуктом процесса в силу специфических свойств иона кобальта также окажется ацетофенон. Однако, как показывают опыты, Co-содержащий катализатор в противоположность Cu-содержащему дает низкий выход ацетофенона.

Отношение скоростей накопления ацетофенона и метилфенилкарбинола, взятое в качестве характеристики влияния катализатора на разложение гидропероксида этилбензола по реакциям:



для Co-содержащего катализатора этого полимера это отношение

Существенное влияние оказывает агрегатная форма полимера: в виде порошка, рис. 2, б). При окислении этилбензола в присутствии порошкообразного катализатора основным продуктом является ацетофенон.

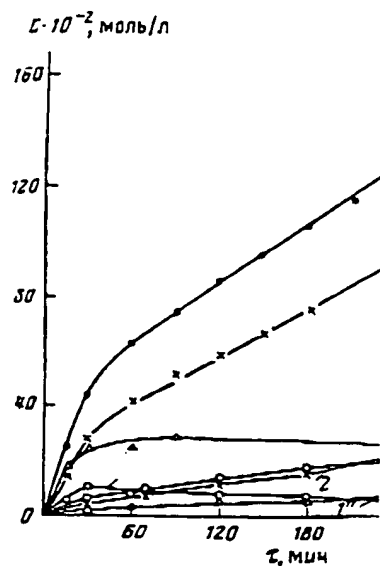


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые накопления продуктов окисления этилбензола в условиях см. рис. 2): 1, 1', 1'' — в присутствии ПАН — Co(II); 2 — кинетическая кривая

Рис. 4. Зависимость начальной скорости окисления этилбензола от концентрации катализатора ПАН — Co(II)

По-видимому, основным катализатором является их разложение. Такая форма катализатора реакции в кинетическом отношении уменьшает суммарную скорость окисления, а соотношение между скоростью и на поверхности гетерогенной реакции.

В присутствии ПрМА — Co(II) основным продуктом является ацетофенон, а не метилфенилкарбинол. В начале процесса накопления метилфенилкарбинола, а затем ацетофенона, соотношение начальных скоростей окисления в процессе накопления продуктов окисления в присутствии этого катализатора является промежуточным между тем, что наблюдается при окислении этилбензола на основе ПАН суммарно, а состав продуктов окисления в присутствии ПрМА — Co(II)

может оказывать влия-
тая в роли инициатора
поставлены опыты по
свободного от ионов
вания. Данные рис. 2
сравнению с неката-
коряет процесс жидко-
ктом окисления этил-
тексись.

для Со-содержащего катализатора меньше единицы. Для медьсодержа-
щего полимера это отношение значительно больше 10.

Существенное влияние на процесс жидкофазного окисления оказы-
вает агрегатная форма полимерного катализатора (в виде нитей или в
виде порошка, рис. 2, б). При прочих равных условиях скорость окисле-
ния этилбензола в присутствии нитеобразного катализатора меньше, чем
в присутствии порошкообразного. Основным продуктом в случае нитеоб-
разного катализатора является гидроперекись, в случае порошкообраз-
ного — ацетофенон.

$C \cdot 10^{-2}$, моль/л

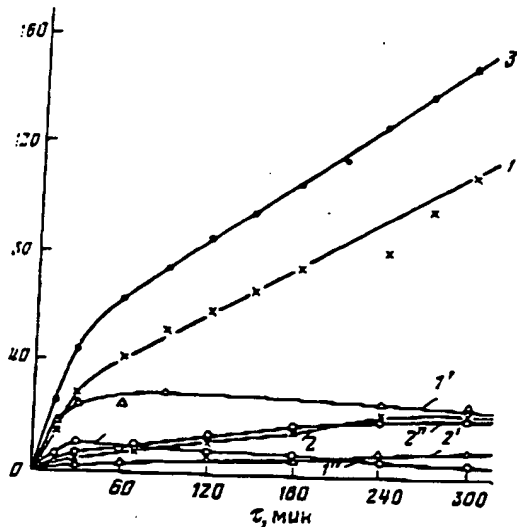


Рис. 3

$W_{O_2} \cdot 10^3$, моль/л·мин

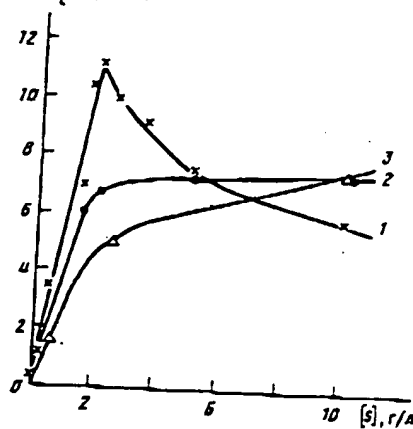


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые накопления продуктов окисления этилбензола (I—III в
условия см. рис. 2): 1, 1', 1'' — в присутствии ПрМА — Со(II); 2, 2', 2'' — в присутствии
ПАН — Со(II); δ — кинетическая кривая поглощения кислорода в присутствии ПрМА —
Со(II)

Рис. 4. Зависимость начальной скорости поглощения кислорода при окислении этил-
бензола от концентрации катализатора при 120° (порошок): 1 — ПрМА — Со(II), 2 —
ПАН — Со(II), 3 — ОФБОТА — Со(II)

логических условиях,
изменяется харак-
тер окисления по сравнению
с ним. Основным
продуктом является ацето-
фенон (рис. 2, а,

основной выход ацето-
фенон. Кроме того, час-
тицы нитеобразного катализатора в ходе реакции быстро собираются в
комки. Такая форма катализатора не обеспечивает, возможно, протека-
ния реакции в кинетическом режиме, что влечет за собой не только
уменьшение суммарной скорости реакции, но и существенно изменяет
соотношение между скоростями реакций, протекающих в объеме жидко-
сти и на поверхности гетерогенного катализатора.

В случае, когда в ка-
честве катализатора
используется Со-содер-
жащий полимер, основ-
ным продуктом процес-
са окисления является аце-
тофенон. Катализатор в
этом случае не подвер-
гается разложению.

По-видимому, основной причиной разного поведения этих форм ка-
тализатора является их разная удельная поверхность. Кроме того, час-
тицы нитеобразного катализатора в ходе реакции быстро собираются в
комки. Такая форма катализатора не обеспечивает, возможно, протека-
ния реакции в кинетическом режиме, что влечет за собой не только
уменьшение суммарной скорости реакции, но и существенно изменяет
соотношение между скоростями реакций, протекающих в объеме жидко-
сти и на поверхности гетерогенного катализатора.

В присутствии ПрМА — Со(II) (рис. 3, кривые 1, 1', 1'') основным
продуктом является ацетофенон. Скорость накопления гидроперекиси
довольно мала. В начале процесса окисления этилбензола скорости на-
копления метилфенилкарбинола и ацетофенона близки (кривые 1, 1').
В разившемся процессе скорость накопления спирта практически равна 0. Характер
кинетических кривых накопления ацетофенона и метилфенилкарбинола
в присутствии этого катализатора позволяет высказать предположение,
что спирт является промежуточным продуктом и в ходе процесса подвер-
гается дальнейшему окислению. В случае кобальтсодержащего катали-
затора на основе ПАН суммарная скорость окисления этилбензола мень-
ше, а состав продуктов существенно отличается от состава продуктов в
присутствии ПрМА — Со(II) (рис. 3, кривые 2, 2', 2'').

Зависимости скорости поглощения кислорода от количества кобальт-содержащих полимерных катализаторов (рис. 4) имеют предельный (кривые 2 и 3) или экстремальный (кривая 1) характер, что может быть связано с участием этих катализаторов не только в стадии инициирования радикалов путем распада комплекса гидропероксид — катализатор, но и с участием гетерогенного катализатора в стадии обрыва цепи [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Юффа А. Я., Лисицкий Г. В. Успехи химии, 1978, т. 47, № 8, с. 1414.
2. Сб. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Материалы симпозиума. Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1980, ч. II.
3. Кокорин А. И., Беренцев В. В., Капылова В. Д., Фрумкина Е. Л. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 1, с. 181.
4. Попова Т. К., Маликов Б. Ф., Попова Н. И., Залукаев Л. К., Тр. Всесоюзной конференции по механизмам каталитических реакций. М.: Наука, 1978, т. 2, с. 43.
5. Рашидова С. Ш., Усманова М. М., Азизов У. М., Рахматуллаева М. Ш., Каюмова Ш. А. Сб. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Материалы симпозиума. Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1980, ч. II, с. 167.
6. Колот В. Н., Кудряцев Г. И., Литовченко Г. Д., Кравченко В. Г., Квитко И. Я. Высокомолекул. соединения, 1978, т. 20А, № 3, с. 546.
7. Колот В. Н., Кудряцев Г. И., Литовченко Г. Д., Квитко И. Я., Ельцов А. В. Высокомолекул. соединения, 1976, т. 18А, № 9, с. 2086.
8. Рейбель Н. М., Сычев А. Я., Подгорная Л. П. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, № 1, с. 75.
9. Вицегова В. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 3, с. 616.
10. Ветчинкина В. Н., Скибида И. П., Майзус З. К. Нефтехимия, 1976, т. 16, № 1, с. 135.
11. Силахтарян Н. Т., Салуквадзе Л. В., Нориков Ю. Д., Блумберг Э. А., Эмануэль Н. М. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 1, с. 77.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-технологический институт
медицинской промышленности, Ташкент

Поступила в редакцию
31.X.1983

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.724.2:542.971.3

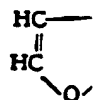
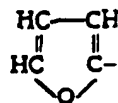
ИССЛЕДОВАНИЕ И ГИДРОГЕНОЛИЗА 2- К

ЮСКОВЕЦ Ж. Г., НЕК
ШИМАНС

Изучена кинетика катализа (вана) в паровой фазе при 23 вом катализаторе. Измерены гидрирования и гидрогенолиза в медленной стадии гидрирования предложена кинетическая

Известно, что в присутствии селективное гидрирование ф изводные как в жидкой, так было показано, что на палл. вях наряду с гидрированием акция гидрогенолиза. Некотор за фурановых соединений и в работе [4] импульсным ме

В работе [5] была исследована в сильван и 2,5-дим. присутствии водорода. Обобщаются в тетрагидросильвани ших реакций:



Целью настоящего исследования превращений сильвана в водород.

эксп

Опыты проводили в беструбом катализаторе. Методом [5]. Исходные парциальные давления 1,52 до 41,1 гПа, водорода скорость сильвана (V) от 16 до 300° достигали степеней пр

CATALYTIC PROPERTIES
OF POLYMERS CONTAINING Co(II) AND Cu(II)
IN LIQUID-PHASE OXIDATION OF ETHYL BENZOL

Sh.A. Kayumova, U.M. Azizov, S.Sh. Rashidova,
S.I. Iskandarov, Yu.D. Norikov, V.N. Kolot,
M.M. Usmanova

This paper examines the catalytic activity of complex metal-polymer catalysts on a basis of polypropargil methacrylate and polyoxidized benzol in liquid phase oxidation of ethyl benzol. It shows the influence of the nature of the polymer ligand on the catalytic properties of the compounds. By a method of thermal oxidative destruction, the stability of the catalyst and its base polymers were studied at 120°. The ability of OFBOTA, not containing metal, to catalyze the oxidation of ethyl benzol was discovered.

In the liquid-phase oxidation of hydrocarbons, catalysts based on insoluble complex compounds of metals with polymer ligands were promising [1-4]. The catalytic properties of such compounds are defined to a significant extent by the structure of the polymer ligand.

This paper studied the influence of the structure of the polymer ligand on the catalytic properties of catalysts containing cobalt and copper in liquid-phase oxidation of ethyl benzol. In terms of the technological aspect of the potential use of polymer catalysts, the influence of the state of aggregation of powdery and threadlike compounds on the oxidative process was studied.

For the polymer carriers, we used organic polymers with a straight structure - the polypropargylic ether of methacrylic acid (PrMA)

[diagram]

polyacrylonitrile (PAN)

[diagram]

and polioxyphenilbenzoksazol terephthalamide (OFBOTA)

[diagram]

PAN-based and PrMA-based polymers in a homogeneous medium join the metal ion, apparently, as a coordinating link between the carbonyl and nitrile groups and the metal ion, which is confirmed by IR spectra [5]. The OFBOTA-based polymer includes the metal ion in the form of a chelate bond [6].

The PrMA-based and PAN-based catalysts were obtained by displacement of the polymer with cobalt nitrate and acetate (II) in a mixture of dimethylformamide-dioxane with intensive stirring and subsequent extraction of the mixture over the course of a day and precipitation of the compound with ethanol or ether.

The polymer chelate of OFBOTA with copper and cobalt was obtained in dimethylformamide by displacement of the polymer solution with acetates of metals and subsequent precipitation with ethanol. The metal content of the compound was 7-8%. [6]

The liquid-phase oxidation of ethyl benzol was produced in gasometric apparatus at 120° with the necessary circulation of the gas of the oxidizing agent in conditions of intensive stirring of the reaction mixture.

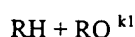
The course of the reaction was judged by the oxygen absorption speed and by the content of reaction products (hydroperoxide - HP, methylphenilcarbinol - MPK, acetophenol - AP), which were defined on a chromatogram with a glass column, filled with chromatonom N-AW with 10% dioctylphthalate. The column temperature was 70°.

The restricted polymer ligand can be subject to oxidative destruction under the conditions of the oxidation process. To exclude the influence of the liquid medium on oxidation of the polymer containing metal, the oxidative stability of the compound was rated by the absorption of oxygen from the gas phase.

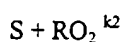
The catalyst or base polymer was degassed for 1 hour at 120° in a stream of helium, purified of traces of oxygen and put into a reactor of a micromanometric apparatus to study the absorption of oxygen. As can be seen from Fig. 1, all the polymers absorb oxygen at 120°. However, in studying the IR spectra of the catalyst of polypropargilmethacrylate - Co(II) and its base polymer, which were subject to thermal oxidative destruction, no substantive change in the macromolecule of the polymer was found. For all the polymers, except for polyacrylonitrile, extreme dependence of oxygen-absorption speed on time was characteristic. Some time after the catalyst started heating, the oxygen-absorption speed for PAN-Co(II), PrMA-Co(II) and OFBOTA-Co+(II) was constant. In the case of polyacrylonitrile not containing Co(II), the oxygen absorption speed increases with time (see Fig. 1, curve I). For this polymer with a cobalt ion, the dependence of the oxygen absorption speed on time is reduced (Fig. 1, curve 2). The oxygen absorption speed is substantially less than in PAN without the metal ion, and is a constant size over a long period of time. The presence of cobalt in the polymer leads to a reduction in oxygen absorption speed by the polymer. The slowest oxygen absorption speed is characteristic of

polyoxyphenylbenzoxazol terephthalamide - Co(II). For this polymer containing metal, as shown in [7], noticeable thermal destruction in air is observed only at 330-410°.

The absence of change in the IR spectra of PAN-Co(II) and PrMA-Co(II) compounds and the high thermal stability of OFBOTA-Co(II) make it possible to express the hypothesis that oxygen absorption by these compounds is not connected with chemical changes in them and may be caused by dissolution of oxygen in the polymer base of the catalyst. Data evaluating the oxidation of polymers containing metal in the gas phase make it possible to advance the hypothesis that under conditions of the liquid phase, when the catalyst is in a slightly oxidative medium, oxidative destruction of that metal-polymer catalyst cannot happen at all. As the concentration of hydrocarbon is much greater than the concentration of catalyst ($[RH] > [S]$), the reaction speed



will be significantly greater than the reaction speed



even if the speed constants k_1 and k_2 are equal. As a result of this, a polymer catalyst containing metal in a liquid phase can be more stable than in a gas medium.

The polymer ligand, by virtue of its complexity, can be an influence on the process of liquid-phase oxidation, acting as an initiator or inhibitor of the process. In this connection, an experiment was done with oxidation of ethyl benzol in the presence of OFBOTA, free of metal ions, in a bubbling reactor without stirring. The data in Fig. 2 show that the polymer ligand of OFBOTA, compared to non-catalyzed oxidation, speeds up the process of liquid-phase oxidation of ethyl benzol more than 6 times. The basic product of the oxidation of ethyl benzol in the presence of the polymer is hydroperoxide.

t, min.

Fig. 1

t, min.

Fig. 2

Fig. 1. Dependence of oxygen absorption speed by catalysts at 120°: 1 - base polymer - PAN, 2 - PAN-Co(II), 3 - base polymer - PrMA, 4 - PrMA - Co(II), 5 - OFBOTA-Co(II).

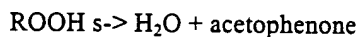
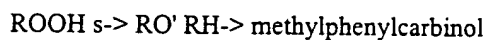
Fig. 2. Kinetic curves for accumulation of products of ethyl benzol: I - hydroperoxide, II - acetophenol, III - methylphenylcarbinol, a: 1 - thermal oxidation 2, 2', 2'' - in presence of polymer threads of OFBOTA; 3, 3', 3'' - in the presence of OFBOTA - Cu(II) (120°, $[C_{x\&y}] = 65$ g/l); 6: 1, 1', 1'' - in the presence of OFBOTA-Cu(II) - powder; 2, 2', 2'' - in the presence of OFBOTA-Cu(II) - fiber)120°, $[C_{x\&y}] = 2$ g/l)

In the liquid phase of oxidation of ethyl benzol under similar conditions, but with fibers containing Cu(II), the character of the oxidation process basically changes. The total oxidation speed, compared to the non-catalytic process, is three times as fast. The basic product of the conversion of ethyl benzol is acetophenone (Fig. 2. a. curves 3, 3', 3'').

According to [8], when ethyl benzol is oxidized, increased output of acetophenone is observed in the case of catalysts containing cobalt. In the presence of copper compounds, no preponderant formation of acetophenone was observed [9, 10]. The behavior of the catalyst containing Cu we discovered was probably caused by the influence of the polyoxyphenilbenzoxazol terephthalate ligand.

The basic properties of this ligand are also apparent when cobalt is used as a metal with a transitional valence. It can be expected that when ethyl benzol is oxidized in the presence of a catalyst containing Co based on OFBOTA, the basic product of the process, by virtue of the specific property of the cobalt ion, also turns out to be acetophenone. However, our experience shows that the catalyst containing Co has a low output of acetophenone, unlike the one containing Cu.

The ratio of the speed of accumulation of acetophenone and methylphenylcarbinol, taken as a characteristic of the influence of the catalyst on the breakdown of hydroperoxide of ethyl benzol according to the reaction



for the catalyst containing Co is less than one unit. For a polymer containing copper, this ratio is much greater than 10.

The aggregate form of the polymer catalyst (in the form of fibers or powder, see Figs. 2, 6) has a basic influence on the process of liquid-phase oxidation. Under other equal conditions, the oxidation speed of ethyl benzol in the presence of a fibrous catalyst is less than in the presence of a powdery one. The basic product in the case of the fibrous catalyst is hydroperoxide, in the case of the powdery one, it is acetophenone.

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 3. Kinetic curves for accumulation of products of oxidation of ethyl benzol (I-III in conditions, see Fig. 2): 1, 1', 1'' - in the presence of PrMA-Co(II); 2, 2', 2'' - in the presence of PAN-Co (II); 3 - kinetic curve for oxygen absorption in the presence of PrMA-Co(II).

Fig. 4. Dependence of initial oxygen absorption speed in oxidation of ethyl benzol on concentration of catalyst at 120° (powder); 1 - PrMA-Co(II), 2 - PAN-Co(II), J-OFBOTA-Co(II).

Obviously, the basic reason for the different behavior by these forms of the catalyst is their different specific surfaces. In addition, particles of fibrous catalyst during the reaction quickly combine in clumps. This form of the catalyst may not ensure that the reaction goes into a kinetic mode, which not only brings on a reduction in total reaction speed, but basically changes the relationship between the speed of the reaction passing into the volume of liquid and on the surface of the heterogeneous catalyst.

In the presence of PrMA-Co(II) (Fig. 3, curves 1, 1', 1'', 3), the basic product is acetophenone. The hydroperoxide accumulation speed is rather slow. In the beginning of the process of oxidation of ethyl benzol, the accumulation speeds of methylphenylcarbinol and acetophenone are close (curves 1, 1'), and the ratio between their initial accumulation speeds is equal to 1. In the accelerated process, the accumulation speed of the alcohol is practically equal to 0. The character of the kinetic curves for accumulation of acetophenone and methylphenylcarbinol in the presence of this catalyst make it possible to advance the hypothesis that the alcohol is an intermediate product and in the course of the process is subject to further oxidation. In the case of a catalyst containing PAN-based cobalt, the total oxidation speed of ethyl benzol is less, but the composition of the products is basically different from the composition of the products in the presence of PrMA-Co(II) (Fig. 3, curves 2, 2', 2'').

The dependence of the oxygen absorption speed on the quantity of polymer catalysts containing cobalt (Fig. 4) has a critical (curve 2 and 3) or extreme (curve 1) character, which can be related to the participation of these catalysts not only in the stage of initiation of radicals by means of the breakdown of the hydroperoxide-catalyst compound, but to the participation of the heterogeneous catalyst in the chain-breaking stage [11].

Literature

1. Yuffa, A.Ya., Lisitski G.V. *Successes of Chemistry*, 1978, vol. 47, No. 8, p. 1414.
2. Collect. Catalysts containing the applied compounds. Symposium Materials. Novosibirsk; Published by the Executive Committee of Siberian Division of USSR Academy of Science, 1980, Part II.
3. Kokoryn, A.I., Berentsebe V.V., Kopylova V.D., Frumkina E.L. *Kinetics and Catalysis*, 1983, vol. 24, No. 1, p. 181.

4. Popova T.K., Malikov B.F., Popova H.I., Zalukova L.K., Tr. All-union Conference on Mechanisms of Catalytic Reactions. M.: Nauka [Science], 1978, vol. 2, p. 43.
5. Rashidova S.Sh., Usmanova M.M., Azizov U.M., Rakhmatullaeva M.Sh., Kayumova Sh.A. Coll. Catalysts Containing Applied Compounds. Symposium Materials. Novosibirsk: Published by the Executive Committee of the Siberian Division of the USSR Academy of Sciences, 1980, Part II, p. 167.
6. Kolot V.N., Kudryavtsev G.I., Litovchenko G.D., Keitko I.Ya., Yeltsov A.V. High-molecular Compounds, 1976, vol. 20A, No. 3, p. 546.
7. Kolot V.N., Kudryavtsev G.I., Litovchenko G.D., Keitko I.Ya., Yeltsov A.V. High-molecular Compounds, 1976, vol. 18A, No. 9, p. 2086.
8. Reibel I.M., Sychev A.Ya., Podgornaya L.P. Zh. Fiz. Khimiya [Journal of Physical Chemistry], 1970, vol. 44, No. 1, p. 75.
9. Vinogradova V.G., Mabzyc Z.K., Yemanuel N.M. Report of USSR Academy of Sciences, 1969, vol. 188, No. 3, p. 616.
10. Vetchinkina V.N., Skibida I.P., Madzus Z.K. Neftekhimiya [Petroleum Chemistry], 1976, vol. 16, No. 1, p. 135.
11. Silaxktaryan N.T., Salukvadse L.V., Norikov Yu.D., Blyumberg Ye.A., Yemanuel N.M. Kinetics and Catalysis, 1982, vol. 23, No. 1, p. 77.

Crimson Note: We have used standard phonetic transcription for the authors surnames.

All-union Scientific Research
Chemical-technological Institute
for the Medical Industry, Tashkent

Received for
Publication
Oct. 31, 1983

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.